



Croissance épitaxiale de phases smectiques ordonnées sur du mica

A.M. Levelut

► To cite this version:

A.M. Levelut. Croissance épitaxiale de phases smectiques ordonnées sur du mica. Journal de Physique, 1975, 36 (10), pp.1029-1032. 10.1051/jphys:0197500360100102900 . jpa-00208334

HAL Id: jpa-00208334

<https://hal.science/jpa-00208334>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CROISSANCE ÉPITAXIALE DE PHASES SMECTIQUES ORDONNÉES SUR DU MICA

A. M. LEVELUT

Laboratoire de Physique des Solides (*) Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

(Reçu le 10 avril 1975, révisé le 23 mai 1975, accepté le 28 mai 1975)

Résumé. — L'étude par diffraction des rayons X de textures de phase smectiques ordonnées B et E sur du mica muscovite permet d'établir que :

1. les molécules du cristal sont parallèles aux plans de clivage du mica et peuvent prendre 3 orientations privilégiées situées à 120° les unes des autres ;
2. dans un domaine où les molécules sont parallèles (domaine qui peut atteindre plusieurs mm^2), il y a deux orientations possibles du réseau hexagonal des couches smectiques, caractéristique de la phase $S_m B$. Elles se déduisent l'une de l'autre par une rotation de 30° autour de l'axe des molécules ;
3. dans la phase $S_m E$, le réseau dans la couche smectique est pseudohexagonal et on peut avoir 5 orientations différentes du réseau plan des couches smectiques.

Abstract. — It is shown by X ray diffraction studies of the textures of smectic B and E phases grown on muscovite mica that :

1. the molecules of the liquid crystal are parallel to the cleavage face of mica. There are three possible orientations of the molecules rotated by 120° against each other ;
2. for a domain in which all the molecules are parallel (few mm^2 of area), there are two possible orientations of the hexagonal lattice of the smectic layers characteristic of the $S_m B$ phase. These two orientations correspond to a rotation of 30° of the lattice around the sixfold axis ;
3. for the $S_m E$ phase, the situation is more complicated and there are five different orientations of the pseudo-hexagonal lattice of the smectic layer for one possible direction of the molecules.

Grandjean [1] a étudié les propriétés d'orientation de nombreuses mésophases sur des faces clivées de monocristaux. Souvent les molécules se disposent parallèlement aux rangées denses du cristal. On peut se demander si les phases smectiques très rigides B et E présentent aussi les mêmes propriétés. Ces phases ont une structure locale qui rappelle celle d'un solide : la structure est lamellaire et les molécules sont disposées dans chaque couche aux nœuds d'un réseau hexagonal ou pseudohexagonal [2, 3, 4]. Les couches sont plus ou moins corrélées entre elles suivant la substance étudiée. Le paramètre du réseau hexagonal plan est voisin de 5 Å. Or, de nombreux aluminosilicates lamellaires ont dans le plan des couches un réseau pseudohexagonal avec un paramètre analogue. C'est pourquoi nous avons étudié, par observation au microscope et par diffraction des rayons X, les textures de phases smectiques B et E sur le plan de clivage de mica muscovite. Nous avons choisi comme substance mésomorphe le PBAPC [3] ⁽¹⁾ qui présente la succession de phases smectiques $S_m E$, $S_m B$, $S_m A$ au cours du chauffage.

1. Observation au microscope. — Une petite quantité de substance mésomorphe est introduite dans une amorce de clivage d'une lamelle de mica muscovite. L'ensemble est chauffé jusqu'à obtenir la phase $S_m A$. On observe alors entre polariseurs croisés des coniques focales dans les régions épaisses de l'échantillon et des zones de coloration uniforme lorsque la substance mésomorphe est en couches minces. Il n'est pas possible par rotation de la préparation d'obtenir l'extinction complète de ces zones, car il y a superposition du mica et du cristal liquide, tous deux biréfringents. Lorsqu'on refroidit l'échantillon dans les phases $S_m B$ et $S_m E$, l'aspect de la préparation est peu modifié. Cependant, des stries apparaissent dans les régions minces. Elles peuvent prendre trois directions à 120° l'une de l'autre et sont plus ou moins visibles suivant les échantillons. Ces stries subsistent dans la phase solide (Fig. 1). La texture se conserve au cours d'une nouvelle montée en température de l'échantillon jusque dans la phase $S_m A$ où les stries disparaissent. Nous avons donc procédé à des expériences de diffraction des rayons X dans les phases $S_m B$ et $S_m E$ pour déterminer si dans ces régions de coloration uniforme et striées les molécules du cristal liquide avaient une orientation privilégiée.

(*) Laboratoire associé au C.N.R.S.

⁽¹⁾ Para phényl benzylidène *p* amino *n* pentyl cinnamate.



FIG. 1. — PBAPC/mica. Observation entre polariseurs croisés. *a)* solide 75°; *b)* S_m E 88°; *c)* S_m B 110°. Deux zones avec orientations différentes des stries sont visibles.

2. Diffraction des rayons X. — Nous avons sélectionné autant que possible des portions d'échantillons sans conique focale et où les stries ont toutes la même direction. Ces régions peuvent s'étendre sur plusieurs mm^2 . Le montage expérimental est le suivant : le faisceau de rayons X est monochromatique ($\text{CuK}\alpha$). L'échantillon fixe et le rayonnement diffracté sont recueillis sur une plaque photographique plane [5]. L'échantillon est maintenu à température fixe $\pm 0,5^\circ$.

Lorsque le faisceau de rayons X est perpendiculaire à la lamelle de mica, on observe, outre quelques taches de diffraction du mica, des taches de diffraction sur les plans smectiques (ooI) et un ou deux arcs de cercles correspondant à des réflexions sur des plans parallèles aux molécules (hko) (Fig. 2). En faisant tourner l'échantillon de 5 en 5° autour d'un axe perpendiculaire aux plans smectiques, on fait apparaître l'une après l'autre les taches (h, k, o), h et $k < 2$ prévues par la structure des phases B et E. Ces observations montrent que les plans smectiques sont perpendiculaires aux plans de clivage du mica et parallèles aux directions $[010]$ ou $[130]$ ou $[\bar{1}\bar{3}0]$ du mica muscovite ($a = 5,19 \text{ \AA}$, $b = 9,04 \text{ \AA}$, $c = 20,08 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ 30'$). De l'étendue des arcs de cercles (h, k, o), on peut en déduire que les plans smectiques peuvent être désorientés par rapport à la perpendiculaire

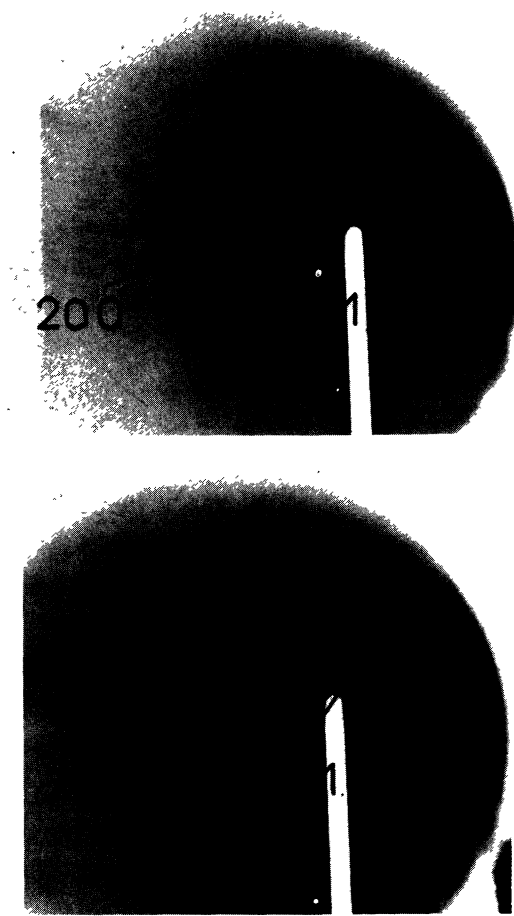


FIG. 2. — Diagramme de diffraction d'un échantillon de PBAPC/mica. Plans de clivage du mica à environ 75° du faisceau rayons X. Plans smectiques horizontaux : *a)* S_m B 124 °C; *b)* S_m E 95 °C.

aux plans de clivage de $\pm 5^\circ$. Les stries observées au microscope sont aussi dirigées suivant l'une de ces rangées.

En éclairant l'échantillon parallèlement à la lamelle de mica et perpendiculairement aux plans smectiques, on détermine aisément les orientations respectives des réseaux hexagonaux du mica et de la mésophase (Fig. 3).

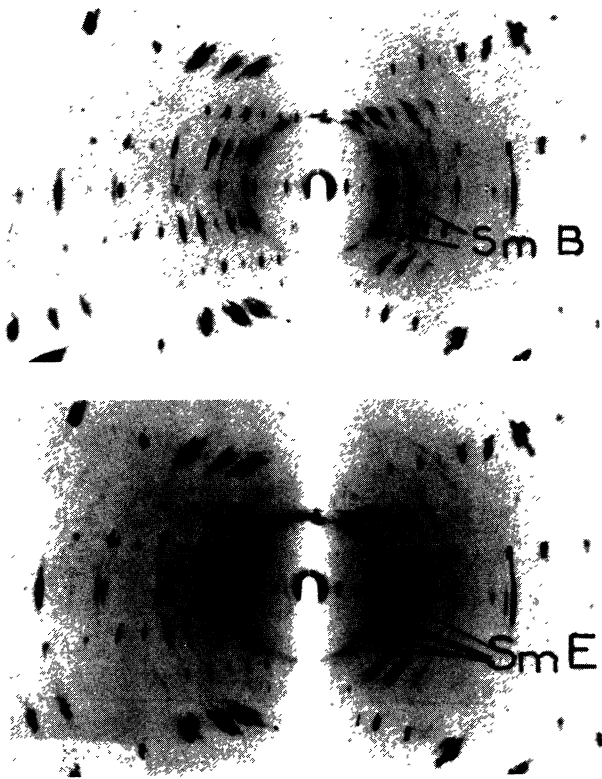


FIG. 3. — Diagramme de diffraction de PBAPC/mica. Plans de clivage du mica parallèles au faisceau de rayons X. Plans smectiques perpendiculaires au faisceau. a) $S_m B$ 132 °C; b) $S_m E$ 95 °C.

2.1 Dans la phase smectique B, deux orientations du réseau hexagonal plan sont possibles. Elles se déduisent l'une de l'autre par une rotation de 30° autour de l'axe hexagonal. Si nous prenons comme maille locale de la phase smectique, la maille multiple orthorhombique à faces c centrées : $a = 8,69 \text{ \AA}$, $b = 5,02 \text{ \AA}$, $c = 28,3 \text{ \AA}$ (c parallèle aux molécules), les épitaxies observées sont définies par les relations :

$$[100] S_m B \parallel [010] \text{ ou } [130] \text{ ou } [\bar{1}\bar{3}0] \text{ mica} \quad (a)$$

$$[010] S_m B \parallel [010] \text{ ou } [130] \text{ ou } [\bar{1}\bar{3}0] \text{ mica (Fig. 4).} \quad (b)$$

Dans le plan (ooI) du mica, la période de répétition des rangées atomiques est de $4,52 \text{ \AA}$ le long de $[010]$ et $4,50 \text{ \AA}$ le long de $[130]$. Par conséquent, l'écart entre les périodes des deux réseaux est de 4 % lorsque la relation (a) est vérifiée et de 10 % pour la relation (b); d'ailleurs, les taches de diffraction de la phase $S_m B$ correspondant à cette deuxième orientation sont moins intenses, ce qui prouve qu'elle est moins fréquente.

2.2 Lorsqu'on refroidit l'échantillon dans la phase $S_m E$, la situation est fort complexe. Le réseau hexago-

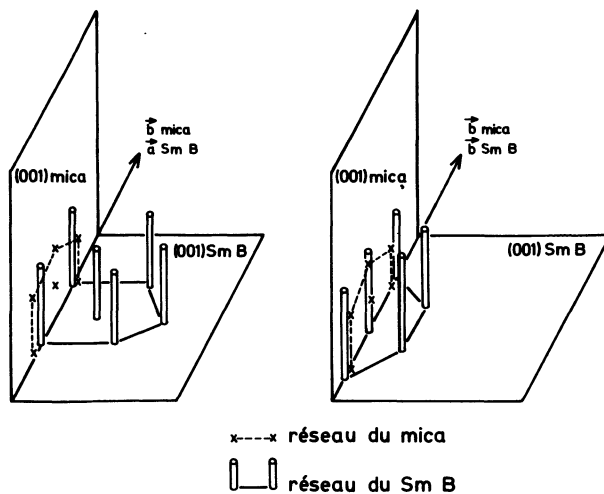


FIG. 4. — Orientation respective des réseaux du mica et de la phase $S_m B$: a) $[100] S_m B \parallel [010] \text{ mica}$; b) $[010] S_m B \parallel [010] \text{ mica}$.

nal de la phase $S_m B$ se déforme légèrement, il devient orthorhombique, l'axe c est conservé, mais dans le plan smectique le réseau rectangulaire n'est plus centré. La maille contient deux molécules non équivalentes, placées au sommet et au centre du rectangle ($a = 8,30 \text{ \AA}$, $b = 5,18 \text{ \AA}$, $c = 28,3 \text{ \AA}$). Le passage de la phase smectique B à la phase $S_m E$ se fait donc en conservant dans le plan smectique deux axes binaires perpendiculaires, parmi les 6 existant dans la maille $S_m B$. Ainsi, chaque orientation du réseau hexagonal donne naissance à trois orientations possibles de la maille $S_m E$ avec des fluctuations des axes a et b d'environ 15° (Fig. 3). En fait, nous n'observons que 5 orientations parmi les 6 observables : elles sont schématisées sur la figure 5 (nous ne savons pas si c'est un effet de hasard ou si le paramètre a de la phase $S_m E$ devient par trop différent du paramètre b du mica).

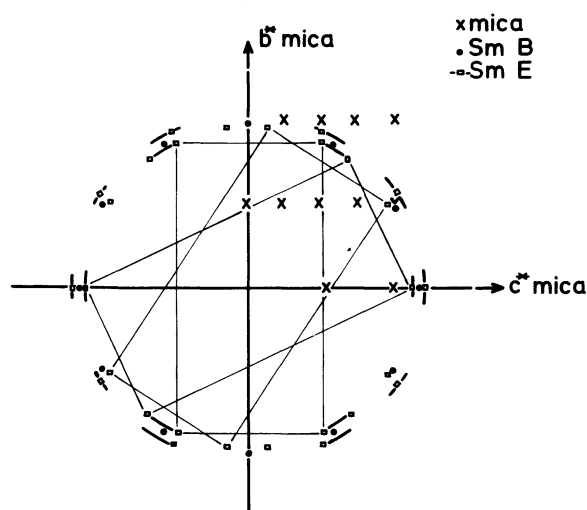


FIG. 5. — Représentation schématique des plans réciproques (100) du mica et (001) des phases $S_m B$ et E. Seules 3 orientations de la maille $S_m E$, figurées par les parallèles aux axes a^* et b^* passant par les nœuds $(\pm 1, \pm 1, 0)$ sont portées sur la figure. Les autres se déduisent par symétrie par rapport au plan (010) du mica; les arcs de cercles montrent approximativement les fluctuations d'orientation observées.

3. **Généralisation.** — Il est possible d'orienter d'autres substances mésomorphes. Ainsi le PBAMPC ⁽²⁾ présente les mêmes types d'épitaxie. Nous avons aussi essayé d'autres supports : par exemple, le talc, mais, dans ce cas, les molécules se disposent perpendiculairement aux plans de clivage et il n'y a pas d'orientation préférentielle de la maille smectique B par rapport à celle du talc. On peut penser que, lorsque les molécules mésomorphes sont perpendiculaires aux plans de clivage, l'interaction entre le support et le cristal liquide est trop faible pour favoriser une épitaxie. Le comportement différent des deux silicates pourrait s'expliquer par une différence dans la nature des surfaces de clivage. En effet, les couches de silicates sont électriquement neutres dans le cas du talc et les surfaces de clivage ne doivent pas être chargées. Au contraire, le mica est formé d'une alternance de couches d'aluminosilicates non neutres et d'ions K^+ rétablissant l'équilibre

électrique. Le clivage se faisant au niveau des ions K^+ fait apparaître un champ électrique superficiel parallèlement à la surface avec 3 directions possibles d'orientation [6]. Ce champ favorise l'alignement des molécules le long de la surface de clivage. Il resterait, pour confirmer cette hypothèse, à faire une étude systématique faisant varier la nature du support et celle du cristal liquide.

Nous avons donc montré qu'il est possible d'obtenir des domaines de phase smectique B présentant une seule orientation des molécules et deux orientations possibles du réseau hexagonal des couches smectiques. Néanmoins, il ne nous a pas été possible de séparer les deux types de domaines. Toutefois, les stries observées au microscope pourraient être dues à la juxtaposition des deux types de domaines qui seraient alors étendus dans le plan des couches et auraient une épaisseur de quelques centièmes de mm.

Remerciements. — Je remercie Madame Lambert pour l'aide apportée par la discussion de ce travail et L. Deschamps pour son assistance technique.

(²) Phényl benzyldène *p* amino méthyl 2 butyl cinnamate.

Bibliographie

- | | |
|---|---|
| [1] GRANDJEAN, F., <i>Bull. Soc. Fr. Mineral.</i> 39 (1916) 164. | [4] DIEHLE, S., <i>Phys. Stat. Sol.</i> 25 (1974) 183. |
| [2] LEVELUT, A. M., LAMBERT, M., <i>C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.</i> 272 (1971) 1018. | [5] LEVELUT, A. M., LAMBERT, M., <i>Mol. cryst. Liq. Cryst.</i> 23 (1973) 111. |
| [3] DOUCET, J., LEVELUT, A. M., LAMBERT, M., LIEBERT, L., STRZELCKI, L., <i>J. Physique</i> 36 (1975) C1-13. | [6] MÜLLER, K., CHANG, C. C., <i>Surf. Sci.</i> 14 (1969) 39. |